

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02455 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
18/12, 18/66, 18/48, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05649

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2000 (20.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 961.2 5. Juli 1999 (05.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): IRLE, Christoph
[DE/DE]; In der Au 20, D-41539 Dormagen (DE).
KREMER, Wolfgang [DE/DE]; Lilienweg 6, D-47647
Kerken (DE). RUF, Günther [DE/DE]; Eibendonk 20,
D-47809 Krefeld (DE). ROSCHU, Rolf [DE/DE]; Ferdi-
nand-Behr-Weg 2, D-47877 Willich (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/02455 A1

(54) Title: POLYURETHANE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: POLYURETHAN-DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to binding agents for aqueous coatings, to a method for the production thereof and to their
utilization for varnishes and coatings.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Bindemittel für wässrige Beschichtungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre
Anwendung für Lacke und Beschichtungen.

Polyurethan-Dispersionen

Die Erfindung betrifft Bindemittel für wäßrige Beschichtungen. Verfahren zu deren Herstellung und ihre Anwendung für Lacke und Beschichtungen.

5

Mit dem Ziel, die Emissionen organischer Lösemittel zu senken, werden zunehmend wäßrige Beschichtungsmittel an Stelle lösemittelhaltiger Systeme eingesetzt. Eine wichtige Klasse wäßriger Lackbindemittel sind die Polyurethan-Dispersionen. Einen Überblick gibt D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281 (1981). Polyurethan-Dispersionen vereinen die wichtigen Eigenschaften der Beständigkeit gegenüber Chemikalien und mechanischer Belastung. Speziell im Bereich der Beschichtung mechanisch stark beanspruchter Flächen ist die Verwendung von Polyurethan-Dispersionen daher von Vorteil.

15

Von besonderem Interesse ist die Beständigkeit gegenüber Beschädigungen, die durch Schuhabsätze auf Fußbodenbeschichtungen erzeugt werden (Absatzstrichbeständigkeit). Solche Absatzstriche führen besonders bei Beschichtungen mit ausgeprägter Thermoplastizität zu dauerhafter Beschädigung. Eine Verbesserung der Beständigkeit gegen solche Beschädigungen kann durch eine Vernetzung der Bodenbeschichtung erzielt werden.

20

Eine Weg zu einer solchen Verbesserung des Eigenschaftsprofils ist die Verwendung hydrophiler Polyisocyanate, wie sie z. B. in der EP-B-0 540 985 beschrieben sind. Wäßrige 2K-Polyurethanlacke erreichen ein sehr hohes Eigenschaftsniveau. Wegen des vergleichsweise aufwendigen Applikationsverfahrens zweikomponentig zu verarbeitender Beschichtungssysteme ist ihr Einsatzgebiet, besonders bei handwerklicher Verarbeitung, aber begrenzt.

25

Ein einfacher, bereits beschriebener Weg zu vernetzten Beschichtungen aus Polyurethan-Dispersionen ist der Einbau ungesättigter Einheiten in das Bindemittel (Advances in Urethane Science and Technology, K.C. Frisch, D. Klempner (Hrsg.) Bd. 10, S. 121 - 162 (1987)). Beschichtungen aus solchen Bindemitteln vernetzen durch

30

Reaktion mit Luftsauerstoff (autoxidative Vernetzung). Im Vergleich zur Kombination einer Polyurethan-Dispersion mit einem hydrophilierten Polyisocyanat ist insbesondere die Applikation dieser einkomponentig zu verarbeitenden Bindemittel vereinfacht.

5 Solche Urethangruppen und lufttrocknende Bausteine enthaltende Dispersionen sind weiterhin beschrieben in EP-A-0 017 199, EP-B-0 379 007, WO97/19120, DE-A-4 004 651, DE-A-4 416 336, US-A-5 039 732 und JP-A-6 340 842. Nachteilig an den bislang bekannten, autoxidativ vernetzbaren Polyurethan-Dispersionen ist jedoch, daß die mechanischen Eigenschaften des Lackfilms nicht das hohe Niveau der
10 rein physikalisch trocknenden Polyurethan-Dispersionen erreichen. Dies zeigt sich z. B. in einer verschlechterten Abriebbeständigkeit.

Ein weiteres mögliches Verfahren zur Herstellung ungesättigte Einheiten enthaltender Polyurethan-Dispersionen wird in der EP-A-0 709 414 beschrieben. Durch Verwendung von dehydratisiertem Ricinusöl als OH-Komponente bei der Herstellung einer Polyurethan-Dispersion werden Produkte mit definiertem Gehalt an C=C-Doppelbindungen erhalten.

20 Bei der Dehydratisierung von Ricinusöl (siehe z. B. K. T. Achaya, J. Am. Oil Chem. Soc. 48, S. 758 [1971].) wird durch Abspaltung je eines Moleküls Wasser jeweils eine C=C-Doppelbindung erzeugt. Somit ist das in EP-A-0 709 414 beschriebene Verfahren dahingehend limitiert, daß aus Ricinusöl mit einem bestimmten Gehalt an OH-Gruppen und Doppelbindungen durch Dehydratisierung Produkte mit immer
25 derselben Summe an Hydroxylgruppen und Doppelbindungen erhalten werden. So ist es nach diesem Verfahren z. B. nicht möglich, Produkte mit hohem Gehalt an Doppelbindungen und gleichzeitig hohem Gehalt an OH-Gruppen herzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, auf einfachem Weg zugängliche Polyurethan-Dispersionen bereitzustellen, die zu Beschichtungen mit hervorragender Absatzstrichbeständigkeit mit gleichzeitig hervorragender Abriebbeständigkeit verarbeitet werden können

30

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Polyurethan-Dispersionen gelöst, bei welchen die Polyurethane bestimmte, ungesättigte Polyester-Oligomere enthalten und nach einem einfachen Herstellverfahren durch Umesterung aus Ricinusöl zugänglich sind. Die Dispersionen können zu besonders hochwertigen Bodenbeschichtungen verarbeitet werden. Neben einer hohen Beständigkeit gegen Wasser/Ethanolgemische und Abrieb zeichnen sich diese durch eine Absatzstrichbeständigkeit aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyurethan-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß als eine der Aufbaukomponenten 5 bis 50 % eines Polyester-Oligomers (A) eingesetzt wird, das aus

- AI) 30 – 85 %, bevorzugt 50 – 70 % Ricinusölfettsäure,
- AII) 10 – 60 %, bevorzugt 25 – 35 % einer oder mehrerer Carbonsäuren mit 8 – 30 C-Atomen und 0 bis 4 C=C-Doppelbindungen und
- AIII) 3 – 20 %, bevorzugt 5 – 15 % eines oder mehrerer Alkohole mit einer mittleren Funktionalität von 2,5 bis 3,5

erhältlich ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht beziehen und zu 100 % addieren.

Die weiteren Bestandteile, die zum Aufbau der erfindungsgemäßen PUR-Dispersionen benötigt werden sind bekannt und in der Literatur häufig beschrieben. Es handelt sich dabei um

- B) 5 - 60 % Polyisocyanate,
- C) 0,5 – 40 % polymere Polyole mit mittleren Molgewichten von 500 bis 6000,

D) 0 – 10 % Monoalkohole und/oder Monoamine,

E) 0,5 – 15 % Polyole, Aminopolyole und/oder Polyamine mit einem Molgewicht unter 500, wobei bevorzugt eines dieser Polyole bzw. Polyamine eine ionische Gruppe enthält oder zur Ausbildung einer ionischen Gruppe, die kationisch oder anionisch sein kann, befähigt sein sollte und

F) 0 – 10 % OH- und/oder NH-funktionelle nichtionisch hydrophile Polyoxyalkylenether,

wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht beziehen und zu 100 % addieren.

Die Carbonsäuren (AII) sind bevorzugt aliphatische und cycloaliphatische Monocarbonsäuren wie z. B. 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Säuren um Fettsäuregemische, wie sie aus pflanzlichen oder tierischen natürlichen Ölen wie z. B. Sojaöl, Erdnußöl, Tallöl, Leinöl, Holzöl, Sonnenblumenöl oder Ricinusöl gewonnen werden können, ggf. mit weiterer chemischer und/ oder physikalischer Modifizierung.

Alkohole (AIII) sind zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol oder 2-Ethylhexandiol, dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder Trimethylolpropan sowie 4- und höherwertige Alkohole wie z. B. Pentaerythrit. Bevorzugt wird Glycerin eingesetzt. Die mittlere Funktionalität (das arithmetische Mittel - bezogen auf die Molenbrüche - der Funktionalitäten der Alkohole (AIII)) beträgt 2,5 bis 3,5, bevorzugt 3,0.

Geeignete Polyisocyanate (B) sind bevorzugt Diisocyanate der Formel $R^1(NCO)_2$, wobei R^1 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol oder $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-*m*- oder *p*-xylyldiisocyanat sowie Mischungen der genannten Diisocyanate. Besonders bevorzugte Diisocyanate sind 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan.

Weiterhin sind als Polyisocyanate (B) solche Polyisocyanate geeignet, die über Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen verfügen. Derartige Polyisocyanate können hohe Funktionalitäten, z. B. von mehr als 3, aufweisen. Weitere für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen geeignete Polyisocyanate sind solche, die über nichtionisch oder ionisch hydrophile Aufbaukomponenten verfügen und üblicherweise als Vernetzer in wäßrigen 2K-PUR-Lacken eingesetzt werden.

Die polymeren Polyole (C) in dem Molgewichtsbereich von 500 - 6000 sind die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen bereits seit langem eingesetzten. Sie weisen eine OH-Funktionalität von mindestens 1,8 bis ca. 4 auf. Es handelt sich zum Beispiel um Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyester carbonate, Polyacetale, Polyolefine, Polyacrylate und Polysiloxane. Bevorzugt verwendet werden die genannten Polyole in einem Molgewichtsbereich von 800 bis 2500 mit einer OH-Funktionalität von 1,9 bis 3. Besonders bevorzugt werden Polyether eingesetzt.

Neben dem Einsatz difunktioneller OH-Komponenten kommt, wie aus der Literatur bekannt, auch die Terminierung des Polyurethan-Präpolymers mit einem monofunktionellen Alkohol oder Amin (D) in Betracht. Bevorzugte Verbindungen (D) sind aliphatische Monoalkohole oder Monoamine mit 1 - 18 C-Atomen, besonders bevorzugt werden Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykol-monobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol oder Di-N-alkylamine eingesetzt

Polyole, Aminopolyole oder Polyamine (E) mit einem Molgewicht unter 500, die als Kettenverlängerer in Polyurethanen bzw. Polyurethan-Dispersionen Verwendung finden können, sind in der entsprechenden Literatur ebenfalls in großer Zahl beschrieben. Als Beispiel seien genannt: Ethandiol, 1,4-Butandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan, Glycerin sowie Hydrazin, Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Isophorondiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan.

Niedermolekulare Verbindungen gemäß (E), die anionische Gruppen enthalten oder zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt sind, sind z. B. Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure, Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäure und Polyaminen (siehe z. B. DE-A-19 750 186) oder Sulfonatgruppen enthaltende Polyolkomponenten wie z. B. das propoxylierte Addukt von Natriumhydrogensulfit an 2-Butendiol oder die in WO98/06768 beschriebenen, aus Salzen der Sulfoisophthalsäure aufgebauten Polyester. Weiterhin geeignet sind OH-funktionelle Verbindungen, die kationische Gruppen oder in kationische Gruppen überführbare Einheiten enthalten wie z. B. N-Methyl-diethanolamin.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen Polyoxyalkylether (F) enthalten, die pro Molekül mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe tragen und z. B. aus einem Alkohol und aus Polyethylenoxid-/ Polypropylenoxidblöcken mit einem Molgewicht von 250 bis etwa 3000 bestehen. Bei ausreichendem Anteil dieser nichtionisch hydrophilen Verbindungen ist es auch möglich, auf die Verwendung ionisch hydrophiler Verbindungen gemäß (E) zu verzichten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst durch Veresterung bzw. Umesterung ein Polyester-Oligomer aus Ricinusöl, einem oder mehreren Alkoholen und ungesättigten Fettsäuren bzw. Ricinusöl und einem oder mehreren Triglyceriden, die vorzugsweise eine Jodzahl > 50 aufweisen, hergestellt wird und anschließend aus diesem Vorprodukt eine Polyurethan-Dispersion bereitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Polyester-Oligomeren (A) wird so durchgeführt, dass die Ausgangsstoffe, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, auf hohe Temperaturen von z. B. 200 – 250 °C erhitzt werden. Der Verlauf der Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktion kann z. B. gelchromatographisch verfolgt werden. Als Katalysator kommen die in der Literatur (H. Zimmermann, Faserforsch. Textiltech. 13, S.481 [1962].) beschriebenen basischen oder sauren Katalysatoren, z. B. Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Bleioxid, Lithiumacetat, Titan-, Zirkon-, Zink- und Zinnorganische Verbindungen in Frage. Bevorzugt werden basische Katalysatoren wie Alkalimetallhydroxide eingesetzt.

Bevorzugt wird das Polyester-Oligomer durch Umesterung aus Ricinusöl und einem Triglycerid mit einer Jodzahl > 50, besonders bevorzugt Sojaöl, hergestellt.

Die Herstellung der wäßrigen PUR-Dispersionen erfolgt in der bekannten üblichen Art: Man läßt die Polyisocyanatkomponente mit polymerem Polyol und niedermolekularen Kettenverlängerern zu einem Polyurethan ausreagieren, wobei ggf. und vorteilhaft ein Lösungsmittel mitverwendet wird, das später ggf. wieder abgetrennt werden kann.

Als Lösemittel geeignet sind die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon), Cypar® (Shell), Cyclo Sol® (Shell), Tolu Sol® (Shell), Shellsol® (Shell) im Handel sind, Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat, Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und ϵ -Methylcaprolacton, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykoethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel.

In einem weiteren Schritt werden zur Neutralisation befähigte Gruppen durch Neutralisation in die Salzform überführt und mit Wasser die Dispersion erzeugt. Je nach Neutralisationsgrad kann die Dispersion sehr feinteilig eingestellt werden, so daß sie
5 praktisch das Aussehen einer Lösung hat, aber auch sehr grobteilige Einstellungen sind möglich, die ebenfalls ausreichend stabil sind. Auch der Feststoffgehalt kann in weiten Grenzen von z. B. 20 - 50 % variiert werden.

Überschüssige Isocyanatgruppen werden dann durch Umsetzung mit polyfunktionel-
10 len isocyanatreaktiven Verbindungen zur Reaktion gebracht (Kettenverlängerung). Hierzu werden bevorzugt Wasser oder Polyamine, besonders bevorzugt Di- sowie Triamine und Hydrazin eingesetzt. Auch die Terminierung mit einem Monoamin wie z. B. Diethylamin, Dibutylamin, Ethanolamin, N-Methylethanolamin oder N,N-Diethanolamin ist möglich.

15 Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen entweder allein oder in Kombination mit anderen wäßrigen Bindemitteln eingesetzt. Solche wäßrigen Bindemittel können z. B. aus Polyester-, Polyacrylat, Polyepoxid- oder Polyurethanpolymeren aufgebaut sein. Auch die Kombination mit strahlenhärtbaren
20 Bindemitteln, wie sie z. B. in der EP-A-0 753 531 beschrieben sind, ist möglich und eine bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen. Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen durch Polyacrylate zu modifizieren. Hierzu wird in Gegenwart der Polyurethan-Dispersion eine Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren wie Estern
25 und/ oder Amide aus (Meth)acrylsäure und Alkoholen mit 1 - 18 C-Atomen, Styrol, Vinylestern oder Butadien durchgeführt, wie es zum Beispiel in DE-A-1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 und EP-A-0 308 115 beschrieben ist. Die Monomere können funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- oder Acetoacetoxygruppen sowie eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten.

30

Weiterhin ist es möglich, vor Applikation Vernetzer zuzusetzen. Hierfür geeignet sind bevorzugt hydrophile und hydrophobe Polyisocyanatvernetzer.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen werden bevorzugt als Bindemittel in Beschichtungen und Klebstoffen verwendet. Beschichtungen auf Basis der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen können auf beliebige Substrate aufgebracht werden, z. B. Holz, Metall, Kunststoff, Papier, Leder, Textilien, Filz, Glas oder mineralische Untergründe. Eine besonders bevorzugte Anwendung ist die Beschichtung von Holz-, Kork- und Kunststoffböden sowie mineralischen Böden.

Die Polyurethan-Dispersionen können als solche oder in Kombination mit den aus der Lacktechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln wie z. B. Füllstoffen, Pigmenten, Lösungsmitteln, Verlaufshilfsmitteln zur Herstellung von Beschichtungen verwendet werden. Zur Beschleunigung der oxidativen Vernetzung können Sikkative zugesetzt werden.

Der Auftrag der Beschichtungsmaterialien kann auf bekannte Weisen, z. B. durch Streichen, Gießen, Rakeln, Spritzen, Walzen oder Tauchen erfolgen. Die Trocknung des Lackfilms kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, aber auch durch Einbrennen bei bis zu 200 °C erfolgen.

Beispiele

Polyester-Oligomer-Vorstufe 1

5

In einem 5l-Reaktor mit Destillationsaufsatz werden 3200 g Ricinusöl und 1600 g Sojaöl sowie 2,4 g Dibutylzinnoxid eingewogen. Ein Stickstoffstrom (5l/ h) wird durch die Reaktanden geleitet. Innerhalb von 140 min wird auf 240 °C aufgeheizt. Nach 7 h bei 240 °C wird abgekühlt. Die OH-Zahl beträgt 89 mg KOH/ g, die Säure-

10 zahl 2,5 mg KOH/ g.

Polyester-Oligomer-Vorstufe 2

15

In einem 5l-Reaktor mit Rückflußkühler werden 3200 g Ricinusöl und 1600 g Sojaöl sowie 2,4 g Lithiumhydroxid eingewogen. Ein Stickstoffstrom (5l/ h) wird durch die Reaktanden geleitet. Innerhalb von 140 min wird auf 240 °C aufgeheizt. Nach 4 h bei 240 °C wird abgekühlt. Die OH-Zahl beträgt 109 mg KOH /g, die Säurezahl 3,2 mg KOH /g.

20

Polyester-Oligomer-Vorstufe 3

25

In einem 5l-Reaktor mit Destillationskolonne werden 90 g Glycerin, 813 g Edenor UKD 50 20 (konjugierte Fettsäure, Cognis), 1650 g Ricinusöl und 12,5 g Dibutylzinnoxid eingewogen. Ein Stickstoffstrom (5l/ h) wird durch die Reaktanden geleitet. Innerhalb von 12 h wird auf 200 °C aufgeheizt. Nach 6 h bei 200 °C wird abgekühlt. Die OH-Zahl beträgt 104 mg KOH /g, die Säurezahl 6,4 mg KOH /g.

Polyurethan (PUR) - Dispersion 1

158 g Poly(tetrahydrofuran), MG 2000, 116 g der Polyester-Oligomer-Vorstufe 1,
5 1,26 g Dimethylolpropionsäure, 22 g Hexandiol 1,6 und 163 g N-Methylpyrrolidon
werden auf 70 °C aufgeheizt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann
werden 121 g Desmodur® W (Bayer AG) und 102 g Desmodur® I (Bayer AG) zuge-
geben und auf 100 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis der NCO-
Gehalt 4,3 % beträgt. Dann wird auf 70 °C abgekühlt und 19,3 g Triethylamin zuge-
10 geben. 600 g dieser Lösung werden unter heftigem Rühren in 538 g Wasser, das bei
einer Temperatur von 40 °C vorgelegt wird, dispergiert. Die Temperatur in der Dis-
persion wird durch Kühlung mit einem Eis/ Wasserbad bei 40 °C konstant gehalten.
Nach Dispergierung wird auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wird innerhalb von 5
min eine Lösung von 5,3 g Hydrazinhydrat und 10,1 g Ethylendiamin in 179 g Was-
15 ser zugegeben. Zur vollständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird auf 65 °C
aufgeheizt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen
auf 30 °C wird durch ein Seitz T5500-Filter filtriert.

20 Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße :

57 nm

(Laserkorrelationsspektroskopie, LKS)

pH:

8,3

25

Festgehalt:

35,5 %

PUR-Dispersion 2

30 339 g Poly(tetrahydrofuran), MG 2000, 248 g der Polyester-Oligomer-Vorstufe 2,
70 g Dimethylolpropionsäure, 34 g Hexandiol 1,6 und 321 g N-Methylpyrrolidon
werden auf 70 °C aufgeheizt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann

werden 516 g Desmodur® W (Bayer AG) zugegeben und auf 100 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis der NCO-Gehalt 4,1 % beträgt. Dann wird auf 70 °C abgekühlt und 52,6 g Triethylamin zugegeben. 650 g dieser Lösung werden unter heftigem Rühren in 601 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30 °C vorgelegt wird, dispergiert. Nach Dispergierung 5 min nachgerührt. Dann wird innerhalb von 5 min eine Lösung von 3,9 g Hydrazinhydrat und 10,2 g Ethylendiamin in 200 g Wasser zugegeben. Zur vollständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird bei 45 °C gerührt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf 30 °C wird durch ein Seitz T5500-Filter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße :	33 nm
(Laserkorrelationsspektroskopie, LKS)	
pH:	8,8
Festgehalt:	36,0 %

PUR-Dispersion 3

158 g Desmophen® 2028 (Bayer AG), 115 g der Polyester-Oligomer-Vorstufe 1, 25 g Dimethylolpropionsäure, 22 g Hexandiol 1,6 und 163 g N-Methylpyrrolidon werden auf 70 °C aufgeheizt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann werden 120 g Desmodur® W (Bayer AG) und 102 g Desmodur® I (Bayer AG) zugegeben und auf 100 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis der NCO-Gehalt 4,4 % beträgt. Dann wird auf 70 °C abgekühlt und 19,3 g Triethylamin zugegeben. 600 g dieser Lösung werden unter heftigem Rühren in 539,3 g Wasser, das bei einer Temperatur von 40 °C vorgelegt wird, dispergiert. Die Temperatur in der Dispersion wird durch Kühlung mit einem Eis/ Wasserbad bei 40 °C konstant gehalten. Nach Dispergierung wird auf 30 °C abgekühlt. Anschließend wird innerhalb von 5 min eine Lösung von 17,6 g Ethylendiamin in 180 g Wasser zugegeben. Zur voll-

ständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird auf 65 °C aufgeheizt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf 30 °C wird durch ein Seitz T5500-Filter filtriert.

5

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

	Mittlere Teilchengröße:	110 nm
	(Laserkorrelationsspektroskopie, LKS)	
10	pH:	8,7
	Festgehalt:	35,9 %

PUR-Dispersion 4

15

181 g Poly(tetrahydrofuran), MG 2000, 133 g der Polyester-Oligomer-Vorstufe 3, 37 g Dimethylolpropionsäure, 18 g Hexandiol 1,6 und 96 g N-Methylpyrrolidon werden auf 70 °C aufgeheizt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann werden 276 g Desmodur[®] W (Bayer AG) zugegeben und auf 80 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis der NCO-Gehalt 4,4 % beträgt. Dann wird auf 70 °C abgekühlt und 20 g Triethylamin zugegeben. 600 g dieser Lösung werden unter heftigem Rühren in 799 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30 °C vorgelegt wird, dispergiert. Nach Dispergierung wird 5 min nachgerührt. Dann wird innerhalb von 5 min eine Lösung von 6,6 g Hydrazinhydrat und 10,6 g Ethylendiamin in 89 g Wasser zugegeben. Zur vollständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird bei 45 °C gerührt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf 30 °C wird durch ein Seitz T5500-Filter filtriert.

30

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße : 77 nm

(Laserkorrelationsspektroskopie, LKS)

pH: 8,3
Festgehalt: 35,1 %

5

Vergleichsbeispiel 1: Polyurethan-Dispersion ohne oxidativ trocknende Bausteine

389 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol (Hydroxyl-
zahl 112 mg KOH/ g), 28 g Neopentylglykol, 39 g Dimethylolpropionsäure und
10 220 g N-Methylpyrrolidon werden auf 70 °C aufgeheizt und gerührt, bis sich eine
klare Lösung gebildet hat. Nun wird eine Mischung aus 157 g Desmodur® W (Bayer
AG) und 199 g Desmodur® I (Bayer AG) zugegeben. Es tritt eine exotherme Reakti-
on ein. Der Ansatz wird bei 100 °C so lange gehalten, bis der NCO-Gehalt 4,3 Gew.-
% beträgt. Nun wird auf 50 °C abgekühlt und 30 g Triethylamin zugegeben und
15 durch 10-minütiges Rühren homogenisiert. Dann werden 850,0 g der neutralisierten
Harzlösung unter Rühren in 940 g 42 °C warmem Wasser unter Rühren dispergiert.
Es wird noch weitere 5 min gerührt, dann wird eine Lösung von 9,2 g Ethylendiamin
und 10,5 g Diethylentriamin in 104 g Wasser innerhalb von 20 min zugegeben. Zur
vollständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird bei 45 °C gerührt, bis IR-
20 spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf 30 °C wird
durch ein Seitz T5500-Filter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

25

Mittlere Teilchengröße: 58 nm
(Laserkorrelationsspektroskopie, LKS)
pH: 8,0
Festkörpergehalt: 34,9 %

Prüfung als Parkettlack:

Formulierung von Klarlacken aus den Polyurethan-Dispersionen 1, 2 und 3 sowie Vergleichsbeispiel 1:

5

Zur Formulierung eines Klarlackes fügt man zu 100 Gew.-Teilen der Dispersionen jeweils folgende Rezepturbestandteile:

- Colöser: Butylglykol-Wasser 1:1 (10 Gew.-Teile)
- 10 Entschäumer: Tego Foamex[®] 805 (Tego Chemie), Lieferform (0,2 Gew.-Teile)
- Netzmittel: Byk[®] 346, (Byk Chemie) Lieferform (0,5 Gew.-Teile)
- Verdicker: Acrysol[®] RM8 (Rohm and Haas), 5%-ig in Wasser (1,0 Gew.-Teile)

15 Zur Bestimmung der Filmhärte (Pendeldämpfung nach DIN 53 157) und der Abriebbeständigkeit (nach DIN 53754; Taber Abraser, CS 10 / 1kg / 1000 Umdr.) werden die Lacke mit einer Naßfilm-Schichtstärke von 200µm auf Glasplatten appliziert.

Zur Bestimmung der Beständigkeiten gegen Wasser und Ethanol (50 %-ige wäßrige Lösung) werden die Klarlacke in 3 Schichten (jeweils 100 g Lack/m²) auf Eichenholzplatten appliziert, anschließend wird jeweils bei Raumtemperatur getrocknet.

20 Vor Applikation der 2. und 3. Schicht wird die Lackoberfläche leicht angeschliffen.

Beständigkeiten gegen Wasser und Ethanol bestimmt man nach folgender Methode: Mit dem Lösemittel getränkte Wattebäusche werden auf 7 Tage alte Lackfilme aufgelegt und mit Petrischalen abgedeckt. Nach Einwirkzeiten von 24 Stunden (Wasser) bzw. 30 Minuten (Ethanol) erfolgt die Beurteilung, nachdem die benetzten Filme mit Haushaltspapier vorsichtig getrocknet worden sind. Beurteilt werden Beschädigungen in einer Skala von 0 (keine Veränderung) bis 5 (starke Beschädigung, Film aufgelöst).

30 Die Beurteilung der Absatzstrichbeständigkeit erfolgt durch schlagartiges Verletzen der Filmoberfläche mit einer handelsüblichen Reparatur-Schuhsohle. Beurteilt wird

die Erweichung des Lackfilmes bzw. die Absatzstrichbeständigkeit in einer Skala von 0 bis 4:

Wert	Erweichung	Absatzstrichbeständigkeit
0	Unverändert	Unverändert
1	sehr schwach	leichte Spur erkennbar
2	etwas stärker	leichte Kratzer erkennbar
3	mit Fingernagel leicht zu beschädigen	Kratzer deutlich erkennbar
4	läßt sich wegwischen	Oberfläche eingebrannt

5

Prüfergebnisse:

	PUR- Dispersion 1	PUR- Dispersion 2	PUR- Dispersion 3	Vergleichs- beispiel 1
Wasserbeständigkeit 24 h	0	0	0	0
Ethanol/ Wasser 5 min	2	1	2	4
Ethanol/ Wasser 30 min	3	2	3	4
Abrieb/ mg	20	40	16	12
Absatzstrichbe- ständigkeit	1	2	1	4

Die Prüfergebnisse zeigen die deutliche Verbesserung der Absatzstrichbeständigkeit der erfindungsgemäßen PUR-Dispersionen 1, 2 und 3.

Patentansprüche:**1. Dispersionen von Polyurethanen erhältlich aus**

- 5 A) 5 - 50 % Polyester,
- B) 5 - 60 % Polyisocyanaten,
- C) 0,5 - 40 % polymeren Polyolen mit mittleren Molgewichten von 500 bis
10 6000,
- D) 0 - 10 % Monoalkoholen und/oder Monoaminen
- E) 0,5 - 15 % Polyolen, Aminopolyolen und/oder Polyaminen mit einem
15 Molgewicht unter 500 und
- F) 0 - 10 % OH- und/oder NH-funktionellen nichtionischen hydrophilen Polyoxyalkylenether
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Polyester-Oligomer ist, das aus
- AI) 30 - 85 % Ricinusölfettsäure,
- AII) 10 - 60 % einer oder mehrerer Carbonsäuren mit 8 - 30 C-Atomen und
25 0 bis 4 C=C-Doppelbindungen und
- AIII) 3 - 20 % eines oder mehrerer Alkohole mit einer mittleren Funktionalität von 2,5 bis 3,5
- 30 erhältlich ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht beziehen und zu 100 % addieren.

2. Dispersionen von Polyurethanen erhältlich aus

G) 5 – 50 % Polyester,

5

H) 5 – 60 % Polyisocyanaten,

I) 0,5 – 40 % polymeren Polyolen mit mittleren Molgewichten von 500 bis 6000,

10

J) 0 – 10 % Monoalkoholen und/oder Monoaminen

K) 0,5 – 15 % Polyolen, Aminopolyolen und/oder Polyaminen mit einem Molgewicht unter 500 und

15

L) 0 – 10 % OH- und/oder NH-funktionellen nichtionischen hydrophilen Polyoxyalkylenether

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Polyester-Oligomer ist, das aus

20

AI) 30 – 85 % Ricinusölfettsäure,

AII) 10 – 60 % einer oder mehrerer Carbonsäuren mit 8 – 30 C-Atomen und 0 bis 4 C=C-Doppelbindungen und

25

AIII) 3 – 20 % Glycerin

erhältlich ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht beziehen und zu 100 % addieren.

30

3. Polyurethan-Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) aus

- AI) 50 – 70 % Ricinusölfettsäure,
AII) 25 – 35 % einer oder mehrerer Carbonsäuren mit 8 – 30 C-Atomen und
0 bis 4 C=C-Doppelbindungen und
5 AIII) 5 – 15 % Glycerin

erhältlich ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht beziehen und zu 100 % addieren.

10

4. Polyurethan-Dispersion gemäß Ansprüchen 1 und 2, wobei die Polyisocyanatkomponente (B) aus 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder Isophorodiisocyanat besteht.

15

5. Polyurethan-Dispersion gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente (C) ein Polyether ist.

20

6. Polyurethan-Dispersion gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen der Komponente (E) eine ionische Gruppe enthält oder zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt ist.

25

7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst durch Umesterung ein Polyester-Oligomer aus Ricinusöl und einem oder mehreren Triglyceriden, die eine Iodzahl > 50 aufweisen, hergestellt wird und anschließend aus diesem Vorprodukt eine Polyurethan-Dispersion bereitet wird.

30

8. Verwendung von Polyurethan-Dispersion gemäß Ansprüchen 1 bis 5 als Bindemittel in Beschichtungen und Klebstoffen.
- 5 9. Verwendung von Polyurethan-Dispersion gemäß Ansprüchen 1 bis 5 zur Beschichtung von Fußböden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/05649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/66 C08G18/48 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 640 632 A (EASTMAN KODAK CO) 1 March 1995 (1995-03-01) page 2, line 10 -page 3, line 46 example 1	1,4-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1995-261323 XP002151723 & JP 07 165855 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 27 June 1995 (1995-06-27) abstract	1,2,6-9
A	US 5 500 475 A (EICKEN ULRICH ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) column 5 -column 6; example 1 column 2, line 7 -column 3, line 51	1,5,8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2000

Date of mailing of the international search report

28/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/05649

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 709 414 A (ALBERDINGK BOLEY GMBH) 1 May 1996 (1996-05-01) cited in the application page 2, line 14 -page 3, line 2 example 5 <hr/>	1-6,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/05649

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640632 A	01-03-1995	US 5504145 A AU 683670 B AU 7155694 A CA 2130603 A NZ 264337 A	02-04-1996 20-11-1997 16-03-1995 01-03-1995 25-09-1996
JP 7165855 A	27-06-1995	NONE	
US 5500475 A	19-03-1996	DE 4137247 A DE 59209153 D WO 9310166 A EP 0612329 A JP 7501094 T	19-05-1993 26-02-1998 27-05-1993 31-08-1994 02-02-1995
EP 0709414 A	01-05-1996	DE 4438351 A AT 180801 T DE 59506091 D DK 709414 T ES 2088380 T GR 96300051 T GR 3030961 T SI 709414 T	02-05-1996 15-06-1999 08-07-1999 29-11-1999 16-08-1996 30-09-1996 30-11-1999 31-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05649

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/66 C08G18/48 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 640 632 A (EASTMAN KODAK CO) 1. März 1995 (1995-03-01) Seite 2, Zeile 10 -Seite 3, Zeile 46 Beispiel 1	1,4-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1995-261323 XP002151723 & JP 07 165855 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 27. Juni 1995 (1995-06-27) Zusammenfassung	1,2,6-9
A	US 5 500 475 A (EICKEN ULRICH ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) Spalte 5 -Spalte 6; Beispiel 1 Spalte 2, Zeile 7 -Spalte 3, Zeile 51	1,5,8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05649

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 709 414 A (ALBERDINGK BOLEY GMBH) 1. Mai 1996 (1996-05-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 14 -Seite 3, Zeile 2 Beispiel 5</p>	1-6,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0640632 A	01-03-1995	US 5504145 A AU 683670 B AU 7155694 A CA 2130603 A NZ 264337 A	02-04-1996 20-11-1997 16-03-1995 01-03-1995 25-09-1996
JP 7165855 A	27-06-1995	KEINE	
US 5500475 A	19-03-1996	DE 4137247 A DE 59209153 D WO 9310166 A EP 0612329 A JP 7501094 T	19-05-1993 26-02-1998 27-05-1993 31-08-1994 02-02-1995
EP 0709414 A	01-05-1996	DE 4438351 A AT 180801 T DE 59506091 D DK 709414 T ES 2088380 T GR 96300051 T GR 3030961 T SI 709414 T	02-05-1996 15-06-1999 08-07-1999 29-11-1999 16-08-1996 30-09-1996 30-11-1999 31-08-1999